




Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005




**USE OF ALDEHYDES AS ODOROUS MATERIALS**

**Patent number:** WO9951713  
**Publication date:** 1999-10-14  
**Inventor:** MARKERT THOMAS [DE]; PORRMANN VOLKER [DE];  
TEN PIERIK THEO [NL]  
**Applicant:** COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE];; MARKERT  
THOMAS [DE];; PORRMANN VOLKER [DE];; TEN  
PIERIK THEO [NL]  
**Classification:**  
- **International:** C11B9/00  
- **European:** C07C45/50; C11B9/00D6  
**Application number:** WO1999EP02018 19990325  
**Priority number(s):** DE19981014913 19980403

**Also published as:**

 EP1076682 (A1)  
 US6555517 (B1)  
 DE19814913 (A1)

**Cited documents:**

 US4306085  
 US4317936  
 XP002107027

**Abstract of WO9951713**

The invention relates to the use of aldehydes as odorous materials, which can be produced through partial or total hydroformylation of cyclo-octadienes, from which cyclo-octanaldehyde is excluded. The inventive compounds exhibit interesting scents, among which potato scent is dominant. They are also characterised by a good persistence of said scent and a good diffusion capability. In addition, they exhibit a scent enhancer capability.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM ÜBERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>C11B 9/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51713</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. Oktober 1999 (14.10.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02018 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. März 1999 (25.03.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 14 913.1      3. April 1998 (03.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MARKERT, Thomas [DE/DE]; Lottenstrasse 55, D-40789 Monheim (DE). PORRMANN, Volker [DE/DE]; Richrather Strasse 98, D-40723 Hilden (DE). TEN PIERIK, Theo [NL/NL]; Kapitein-Best-Weg 7, NL-5916 LE Venlo (NL).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> IL, JP, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF ALDEHYDES AS ODOROUS MATERIALS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON ALDEHYDEN ALS RIECHSTOFFE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to the use of aldehydes as odorous materials, which can be produced through partial or total hydroformylation of cyclo-octadienes, from which cyclo-octanaldehyde is excluded. The inventive compounds exhibit interesting scents, among which potato scent is dominant. They are also characterised by a good persistence of said scent and a good diffusion capability. In addition, they exhibit a scent enhancer capability.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe. Die Verbindungen weisen interessante Duftnoten auf, wobei insbesondere die Kartoffel-Note dominiert. Darüber hinaus zeichnen sich diese Verbindungen durch gute Haftfestigkeit und Strahlkraft aus. Sie wirken darüber hinaus als Duft-Booster.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **"Verwendung von Aldehyden als Riechstoffe"**

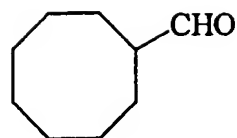
### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

### **Stand der Technik**

Die Hydroformylierung cyclischer Diene ist literaturbekannt. So beschreibt beispielsweise A. Spencer in Journal of Organometallic Chemistry 1997, 124, Seiten 85 – 91 die Hydroformylierung von unter anderem 1,3- und 1,5-Cyclooctadien in Gegenwart spezieller Rhodiumkatalysatoren. Aus JP 58/21638 ist ein Herstellungsverfahren für Dialdehyde bekannt, bei dem nicht-konjugierte Diolefine in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd umgesetzt werden.

Über die geruchlichen Eigenschaften von Aldehyden bzw. Dialdehyden, die durch Hydroformylierung von Cyclooctadienen zugänglich sind, ist mit Ausnahme von Cyclooctanaldehyd im Stand der Technik nichts offenbart. Lediglich Cyclooctanaldehyd (2a), der gemäß US 3 985 769 als Rohstoff für die Herstellung davon abgeleiteter Acetale mit Dufteigenschaften beschrieben wird, ist hinsichtlich seiner geruchlichen Eigenschaften, die als „intensiv grün“ beschrieben werden, bekannt.



(2a)

Viele natürliche Riechstoffe stehen gemessen am Bedarf in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an geruchsverbessernden für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Darüberhinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, das heißt angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Es besteht daher Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft haben.

### **Beschreibung der Erfindung**

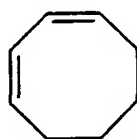
Überraschenderweise wurde gefunden, daß Aldehyde, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, über bemerkenswerte Geruchseigenschaften verfügen. Über ihre spezielle Geruchscharakteristik hinaus, die durch eine große Bandbreite mit komplexen Schattierungen gekennzeichnet ist, zeichnen sich die

Verbindungen durch gute Haftfestigkeit und Strahlkraft aus. Darüber hinaus eignen sie sich in ausgezeichneter Weise als Duft-Booster. Unter einem Duft-Booster ist dabei eine Substanz zu verstehen, die in der Lage ist, die geruchlichen Eindrücke der Komponenten eines Mehrstoff-Systems, d.h. einer Mischung zweier oder mehrerer Riechstoffe, nachhaltig zu intensivieren.

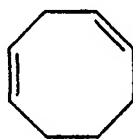
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Duft-Booster. Hinsichtlich dieser Verwendung ist 4-Cyclooctenaldehyd besonders bevorzugt.

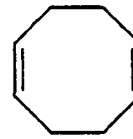
Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Aldehyde geschieht vorteilhaft durch Hydroformylierung von Cyclooctadienen. Dabei kommen alle Cyclooctadiene in Frage, deren olefinische Doppelbindungen nicht unmittelbar benachbart sind. Als Ausgangsstoffe eignen sich demnach 1,3-Cyclooctadien (1a), 1,4-Cyclooctadien (1b) und 1,5-Cyclooctadien (1c).



(1a)



(1b)



(1c)

Bei der Hydroformylierung handelt es sich um eine dem Fachmann bekannte Reaktion, die bereits 1938 durch von Roelen entdeckt wurde. Dabei werden Alkene mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Aldehyde überführt. Die Reaktion ist auch als Oxo-Synthese bekannt. Da wie oben gesagt, im Rahmen der vorliegenden

Erfindung als Ausgangsstoffe Cyclooctadiene eingesetzt werden, kann die Hydroformylierung partiell oder vollständig durchgeführt werden. Bei der partiellen Hydroformylierung bleibt eine olefinische Doppelbindung erhalten, während nur die andere hydroformyliert wird, bei der vollständigen Hydroformylierung werden zwei CHO Gruppen in das Molekül eingeführt.

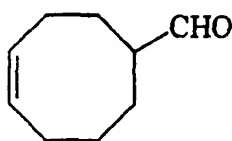
Das Geruchsprofil der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte ist originell und neuartig. In Parfüm-Kompositionen verstärken sie die Harmonie und Ausstrahlung sowie auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Daß die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte interessante parfümistische Noten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist eine Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, daß die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keinen zwingenden Rückschluß auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen – im vorliegenden Fall etwa Cyclooctanaldehyd (2a) - oder deren Mischungen untereinander zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluß der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind, somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau oder spezielle Mischungsverhältnisse bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderung positiv oder negativ zu beurteilen ist.

Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte eignen sich aufgrund ihrer Geruchsprofile insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredlung von Kompositionen beiträgt.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

In ganz besonderer Weise eignet sich 4-Cyclooctenaldehyd (2b), der in unverdünnter Form fast unangenehm stark duftet und dessen Geruch an frisch geerntete Kartoffeln erinnert, für die erfindungsgemäße Verwendung als Riechstoff und/oder Duft-Booster. Dementsprechend ist der Einsatz von 4-Cyclooctenaldehyd beispielsweise in Raumbeduftern besonders vorteilhaft. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß 4-Cyclooctenaldehyd mit besonderen Vorteilen in Reinigungsmitteln zur Verstärkung von Zitrusdüften eingesetzt werden kann. Hierzu sei beispielhaft auf die untenstehende Zitronenkomposition verwiesen.



(2b)

4-Cyclooctenaldehyd (2b), dessen chemische Bezeichnung auch mit 5-Formyl-1-Cycloocten wiedergegeben werden kann, fällt im Zuge seiner Synthese durch Hydroformylierung von 1,5-Cyclooctadien in der Regel in Form eines (E,Z)-Gemisches an, d.h. die C=C-Doppelbindung kann sowohl E- als auch Z-konfiguriert sein, wobei in aller Regel ein Gemisch vorliegen wird, in dem die Z-Konfiguration überwiegt. Es kann jedoch auch gewünscht sein, die E- bzw. Z-konfigurierte Form in Reinsubstanz einzusetzen.



Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte in Riechstoffkompositionen bewegen sich von 0,001 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung. Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprodukte sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Zahnpasten, Mundwässer, Deodorantien als auch in der Extraitparfümerie verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte sowie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler, Textilbehandlungsmittel oder Tabak. Zur Parfümierung dieser verschiedener Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Produkt, zudosiert. Diese Werte sollen jedoch keine Grenzwerte darstellen, da der erfahrene Parfümeur auch mit geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Die vorliegenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern und sind nicht einschränkend aufzufassen.

## Beispiele

### 1. Herstellung von 4-Cyclooctenaldehyd

2 mol (216,36 g) 1,5-Cyclooctadien (Isomerengemisch; Hersteller: Fa. Acros; gaschromatographisch bestimmte Reinheit: 99 %) wurden mit 1,7 mmol (1,175 g) eines Rhodium-Katalysators der Formel  $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  und 19 mmol (5 g) Triphenylphosphin zusammen in einem Autoklaven vorgelegt und ohne Lösungsmittel unter starker Durchmischung mit einer 1 : 1 Mischung Wasserstoff/Kohlenmonoxid bei einem Druck von  $60 \text{ kg/cm}^2$  bei  $100^\circ\text{C}$  für 5 Stunden zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktorinhalt filtriert und über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Die Fraktionierung in Edukt, Monoaldehyd (4-Cyclooctenaldehyd) und Dialdehyd erfolgte an einer Drehbandkolonne. Es wurden 110 g 4-Cyclooctenaldehyd erhalten (Siedepunkt:  $35^\circ\text{C}/0,06 \text{ mbar}$ ), daneben 12 g Cyclooctan-1,5-dialdehyd (Siedepunkt:  $101^\circ\text{C}/0,06 \text{ mbar}$ ).

## 2. Anwendungsbeispiele

### 2.1. Zitronenkomposition

Position	Gewichtsteile	Einsatzstoff
1	45	Citral AR
2	80	Geranonitril
3	15	Citronellal
4	300	Orangenöl, dest. weiß
5	250	Orangenöl, süß
6	10	Aldehyd C 08
7	10	Aldehyd C 10
8	70	Terpineol
9	30	Phenylethylalkohol
10	10	Geranylacetat
11	2	Dihydroisojasmonat
12	70	Hexylzimtaldehyd, alpha
13	x	Dipropylenglykol (DPG)
14	5	Peranat*
15	8	Aldehyd 11-11*
16	10	Herbavert*
17	50	Melusat*
18	30	Cyclohexylsalicylat*
19	y	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG
	1000	

Bei den mit \* gekennzeichneten Produkten handelt es sich um Handelsprodukte der Firma Henkel KGaA (Düsseldorf).

Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

	Gewichtsteile x	Gewichtsteile y
Variante 1	3	5
Variante 2	2	0

Variante 1 zeichnete sich gegenüber Variante 2 dadurch aus, daß das Zitronenaroma natürlicher, abgerundeter, harmonischer, mit höherer Geruchsintensität und sauberer empfunden wurde. Variante 2 dagegen

erschien unsauber, bitter und erinnerte mehr an den Geruch von Zitronenkernen.

## 2.2. Himbeeraroma-Komposition

Posititon	Gewichtsteile	Einsatzstoff
1	10	Methylnaphthylketon, krist.
2	1	Hexenylacetat
3	1	Allylheptanoat
4	2	Amylbutyrat
5	9	Aldehyd C 16 sog.
6	2	Frambinonmethylether
7	80	Oxyphenylon
8	2	Anisylacetat
9	10	Styrolylacetat
10	10	Citronellol, rein
11	1	DMBCA (Dimethylbenzylcarbinyllacetat)
12	0.5	Floraline Jasmin 73
13	30	Benzylacetat
14	10	Dihydroisojasmonat
15	2	Isoraldein 70
16	5	Jonon rein 100
17	30	Vanillin
18	2	Maltol
19	5	Methylcinnamat
20	0.5	Jasmacyclat*
21	1	Herbavert*
22	5	Floramat*
23	30	Cyclohexylsalicylat*
24	x	Dipropylenglykol (DPG)
25	y	4-Cyclooctenaldehyd 1% in DPG
	1000	

Bei den mit \* gekennzeichneten Handelsprodukten handelt es sich um Riechstoffe der Firma Henkel.

Es wurden zwei Varianten der Komposition untersucht:

	Gewichtsteile x	Gewichtsteile y
Variante 3	749	751
Variante 4	2	0

Variante 3 zeigte gegenüber Variante 4 ein natürlicheres, frischeres und fruchtigeres Himbeeraroma. Seine starke und frische Grün-Note war auch noch nach 24 Stunden am Riechstreifen unvermindert stark zu riechen. Außerdem breitete sich der Duft sehr intensiv und schnell im Raum aus. Variante 4 dagegen wirkte untypisch, blaß und flach, zeigte keinen Raumeffekt und war nach 24 Stunden nur noch als Himbeerketon-Vanillin-Note wahrzunehmen.

## **P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, als Riechstoffe.
2. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Riechstoff.
3. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, als Duft-Booster.
4. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd als Duft-Booster.
5. Verwendung von Aldehyden, die erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydroformylierung von Cyclooctadienen, wobei Cyclooctanaldehyd ausgenommen ist, in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.
6. Verwendung von 4-Cyclooctenaldehyd in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 99/02018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 306 085 A (KIM, L. ET AL.) 15 December 1981 see column 3, line 18-29; claim 1; table VII ---	1-6
X	US 4 317 936 A (KIM, L. ET AL.) 2 March 1982 see column 3, line 31-42 ---	1,3,5
X	WILLIAMS, D.F. AND SCHMITT, W.H.: "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF THE COSMETICS AND TOILETERIES INDUSTRY" 1996, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, LONDON XP002107027 see page 279, paragraph 8.5.2.2. -----	1,3,5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 1999

Date of mailing of the international search report

12/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/99/02018

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4306085	A	15-12-1981	US 4284835 A	18-08-1981
US 4317936	A	02-03-1982	US 4179402 A	18-12-1979
			BR 7902937 A	04-12-1979
			CA 1131608 A	14-09-1982
			CS 225815 B	13-02-1984
			DD 155957 A	21-07-1982
			EP 0005569 A	28-11-1979
			JP 1466873 C	10-11-1988
			JP 54149392 A	22-11-1979
			JP 63015017 B	02-04-1988
			YU 112779 A	28-02-1983



PCT/EP 99/02018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11B9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 306 085 A (KIM, L. ET AL.) 15. Dezember 1981 siehe Spalte 3, Zeile 18-29; Anspruch 1; Tabelle VII	1-6
X	US 4 317 936 A (KIM, L. ET AL.) 2. März 1982 siehe Spalte 3, Zeile 31-42	1,3,5
X	WILLIAMS, D.F. AND SCHMITT, W.H.: "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF THE COSMETICS AND TOILETERIES INDUSTRY" 1996, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, LONDON XP002107027 siehe Seite 279, Absatz 8.5.2.2.	1,3,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 99/02018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4306085	A	15-12-1981	US 4284835 A	18-08-1981
US 4317936	A	02-03-1982	US 4179402 A	18-12-1979
			BR 7902937 A	04-12-1979
			CA 1131608 A	14-09-1982
			CS 225815 B	13-02-1984
			DD 155957 A	21-07-1982
			EP 0005569 A	28-11-1979
			JP 1466873 C	10-11-1988
			JP 54149392 A	22-11-1979
			JP 63015017 B	02-04-1988
			YU 112779 A	28-02-1983